

発明の名称 (TITLE OF THE INVENTION)

磁気記録媒体及びその製造方法

(MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME)

発明の背景 (BACKGROUND OF THE INVENTION)

発明の技術分野 (Field of the Invention)

本発明は、磁気記録媒体に関し、より詳しくは、電磁変換特性に優れ、かつ耐久性にも優れる磁気記録媒体に関する。また、本発明は、前記磁気記録媒体を製造する方法にも関する。

関連技術の開示 (Disclosure of the Related Art)

従来より、非磁性支持体上に下層非磁性層と上層磁性層がこの順に設けられた磁気記録媒体はいくつか開示されている。

例えば、日本国特公平 1 - 3 0 2 2 1 号公報(1989)には、「支持体に非磁性下塗り層を施した後、磁性層を形成してなる磁気記録媒体において、該下塗り層が、(A) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を 2 個以上有する分子量 5 0 0 0 以上、好ましくは 8 0 0 0 以上の化合物、(B) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を 1 個以上有する分子量 4 0 0 以上で、かつ 5 0 0 0 未満、好ましくは 6 0 0 ~ 3 0 0 0 の化合物、(C) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を 1 個以上有する分子量 4 0 0 未満の化合物、上記 (A)、(B)、(C) から選ばれる少なくとも 2 種以上を含有する放射線硬化性塗料を用い、放射線照射により形成されてなることを特徴とする磁気記録媒体。」が開示されている。しかし、同号公報には磁性層の構成に関する記載はほとんどなく、十分な塗膜物性を有する磁気記録媒体を得ることは困難である。

日本国特許第 2 5 6 6 0 8 5 号公報(1996)には、「非磁性支持体上に非磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層及び強磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする磁性層がこの順に形成されている磁気記録媒体において、該磁性層の厚さは 1. 0 μ m 以下であり、前記磁性層中にモース硬度 6 以上でかつ前記磁性層の厚さよりも平均粒子径が大きい研磨剤を含有することを特徴とする磁気記録媒体



。」が開示され、「非磁性粉末を結合剤中に分散させた下層非磁性層用塗布液と、強磁性粉末とモース硬度 6 以上でかつ乾燥後の磁性層の厚さよりも平均粒子径が大きい研磨剤を結合剤中に分散させた磁性層用塗布液をそれぞれ調整し、非磁性支持体上に前記非磁性層用塗布液を塗布して得られた下層非磁性層が湿潤状態のうちに下層非磁性層の塗布と同時又は逐次に、前記磁性層の乾燥厚みが $1\ \mu\text{m}$ 以下となるように前記磁性層用塗布液を塗布することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。」が開示されている。しかし、この製造方法では、下層非磁性層が湿潤状態のうちに上層磁性層を塗布するために、上層磁性層／下層非磁性層界面が不均一となり出力変動を起こす。また研磨剤粒子径が磁性層厚よりも大きいので、耐久走行性で問題が生じる。

日本国特許第 2 9 2 2 7 7 1 号公報(1999)には、非磁性支持体の一方の面上に、少なくとも 2 層の塗膜層を有し、塗膜層の最上層が $0.2 \sim 0.5\ \mu\text{m}$ の厚さをもつ磁性層であり、この最上層の磁性層が、平均粒径 $0.1 \sim 0.3\ \mu\text{m}$ の無機物含有 Al_2O_3 粒子を含む磁気記録媒体が開示されている。そして、前記磁性層をウェット・オン・ウェット塗布方式によって形成することが開示されている。同特許公報の実施例では、上層磁性層及び下層非磁性層双方において、熱可塑性樹脂が結合剤として用いられ、ウェット・オン・ウェット塗布方式によって $0.4\ \mu\text{m}$ 厚の磁性層が形成されている。

しかしながら、上層磁性層の膜厚が $0.30\ \mu\text{m}$ 以下という薄い場合については特に考慮されておらず、このような薄い膜厚の上層磁性層をウェット・オン・ウェット塗布方式によって形成しようとする、上層磁性層／下層非磁性層界面が不均一となり出力変動を起こす。

近年では、磁気記録媒体の高記録密度化への要求から、磁性層は、薄膜化、高充填化、高耐久性化へとその指向を強めているのが現状である。

発明の概要 (SUMMARY OF THE INVENTION)

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、薄膜化された磁性層を有し、電磁変換特性に優れ、かつ耐久性にも優れる磁気記録媒体を提供することにある。また、本発明の目的は、前記磁気記録媒体を製造する方法を提供す

ることにある。

本発明者らは鋭意検討した結果、下層非磁性層の結合剤として放射線硬化型結合剤樹脂を用いて、上層磁性層にモース硬度 6 以上でかつ前記上層磁性層膜厚よりも平均粒径が小さい研磨材を用いることにより、上層磁性層の膜厚が $0.30\ \mu\text{m}$ 以下という薄い場合であっても、電磁変換特性及び耐久性に優れる磁気記録媒体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、非磁性支持体上に、少なくともカーボンブラックと放射線硬化型結合剤樹脂とを含む下層非磁性層を有し、前記下層非磁性層上に膜厚 $0.30\ \mu\text{m}$ 以下の上層磁性層を有し、前記上層磁性層は、少なくとも強磁性粉末と結合剤樹脂とモース硬度 6 以上でかつ前記上層磁性層膜厚よりも平均粒径が小さい研磨材とを含有する磁気記録媒体である。

前記上層磁性層の膜厚は、通常、 $0.05\sim 0.30\ \mu\text{m}$ である。前記研磨材の平均粒径は、前記上層磁性層膜厚よりも小さく、通常、 $0.01\sim 0.2\ \mu\text{m}$ である。

前記上層磁性層表面の中心線平均粗さ (R_a) が、 $1.0\ \text{nm}\leq R_a\leq 8.0\ \text{nm}$ であることが好ましい。

前記研磨材は、平均粒径の異なる 2 種類以上の研磨材を含むことが好ましい。

また、本発明は、少なくともカーボンブラックを放射線硬化型結合剤樹脂中に分散させた下層非磁性層用塗料と、少なくとも強磁性粉末とモース硬度 6 以上でかつ形成すべき上層磁性層の膜厚よりも平均粒径が小さい研磨材とを結合剤樹脂中に分散させた上層磁性層用塗料をそれぞれ調整し、

非磁性支持体上に前記下層非磁性層用塗料を塗布、乾燥、平滑化处理及び放射線照射を施し、下層非磁性層を形成し、その後、

この下層非磁性層上に前記上層磁性層用塗料を塗布、乾燥及び平滑化处理を施し、上層磁性層を形成することを含む、磁気記録媒体の製造方法である。

さらに、本発明は、この方法により製造された上記の磁気記録媒体である。

本発明によれば、薄膜化された磁性層を有し、電磁変換特性に優れ、かつ耐久性にも優れる磁気記録媒体が提供される。

発明の詳細な説明 (DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION)

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上に少なくとも2層の塗膜、すなわち、下層非磁性層と膜厚0.3 μm 以下の上層磁性層とがこの順で設けられており、非磁性支持体の下面側には、必要に応じてバックコート層が設けられる。なお、本発明では、上層磁性層上に潤滑剤塗膜や磁性層保護用の各種塗膜などを必要に応じて設けてもよい。また、非磁性支持体の磁性層が設けられる面には、塗膜と非磁性支持体との接着性の向上等を目的として、下塗り層（易接着層）を設けることもできる。

[下層非磁性層]

下層非磁性層は、少なくともカーボンブラックと放射線硬化型結合剤樹脂とを含む。

下層非磁性層にカーボンブラックを含ませることによって、潤滑剤を保持させることができるので、上層磁性層表面の潤滑剤量を所望の範囲に調整することが容易になる。本発明では、上層磁性層の膜厚が0.3 μm 以下と薄く、上層磁性層のみでは十分な潤滑剤量を含有することが困難であり、下層のカーボンブラックは必須成分である。また、下層非磁性層のカーボンブラックは、上層磁性層の表面電気抵抗を下げる効果もあり、光透過率を小さくする効果もある。

非磁性層に含まれるカーボンブラックとしては、ゴム用ファーネスブラック、ゴム用サーマルブラック、カラー用ブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。比表面積は5～600 m^2/g 、DBP吸油量は30～400 $\text{ml}/100\text{g}$ 、粒子径は10～100 nm が好ましい。使用できるカーボンブラックは具体的には「カーボンブラック便覧」、カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

非磁性層にはカーボンブラック以外にも各種無機質粉末を用いることができ、例えば針状の非磁性酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) などを用いることができる。ただし、球状の超微粒子酸化鉄を用いることにより高分散性が得られ、非磁性層における粒子の充填率を大きくすることができる。このため、非磁性層自体の表面性

が良化し、ひいては磁性層の表面性が良好となり、電磁変換特性が向上する。他には CaCO_3 、酸化チタン、硫酸バリウム、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等の各種非磁性粉末を用いてもよい。

カーボンブラックと無機質粉末の配合比率は、重量比で100/0～75/25が好ましい。無機質粉末の配合比率が25重量部を上回ると、表面電気抵抗で問題が生じる。

カーボンブラックの配合量は、下層非磁性層において35～90重量%、好ましくは40～85重量%である。35重量%未満では、所望量の潤滑剤を保持できない。一方、90重量%用いれば、十分な量の潤滑剤を保持でき、これを超える量を用いると、下層非磁性層における結合剤樹脂の比率が低下し、十分な塗膜強度が得られない。

非磁性層に使用できる結合剤樹脂は、放射線硬化型結合剤樹脂に限定される。従来から使用されてきた熱可塑系樹脂、熱硬化系樹脂では十分な塗膜物性を得るために、非磁性層塗布済み原反ロールをオープン中に長時間（例えば70℃、2～48時間）入れて硬化する必要がある。これは製造工程上の手間もさることながら、巻き締めによる非磁性層塗膜の変形や非磁性層表面の平滑性の低下が問題となる。

特許第2566085号に開示されているような、下層非磁性層が湿潤状態のうちに上層磁性層を塗布する製法では、上層磁性層/下層非磁性層界面が不均一となり出力変動を起こす。

この様な欠点をなくすため、本発明において、下層非磁性層の結合剤樹脂として放射線硬化型結合剤樹脂を用い、下層非磁性層塗料を塗布し、乾燥、平滑化処理後、放射線照射を施し、放射線による三次元架橋を生ぜしめ、その後、その上に上層磁性層塗料を塗布することにより、好適な結果を得ることができた。この方法によれば、下層非磁性層は、上層磁性層が設けられる時点において既に三次元架橋がなされているので、有機溶剤による膨潤を受けることはない。従って、下層非磁性層形成後、そのまま直ちに磁性塗料を下層非磁性層上に塗布できるので、工程の連続化、簡略化が図れる。

本発明で用いる放射線硬化型結合剤樹脂とは、放射線によりラジカルを発生し、

架橋あるいは重合することにより硬化するような、分子鎖中に不飽和二重結合を1個以上含む樹脂をいう。

放射線硬化型結合剤樹脂としては、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ樹脂、繊維系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂等の多数のものが挙げられる。これらの中でも、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂が代表的であり、両者を混合して使用することが好ましい。

放射線硬化性塩化ビニル系樹脂は原料となる塩化ビニル系樹脂を感放射線変性して合成される。原料の塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル含有量60～100重量%、特に60～95重量%のものが好ましい。このような塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート-アリルグリシジルエーテル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-アリルグリシジルエーテル共重合体等が挙げられるが、とくに塩化ビニルとエポキシ(グリシジル)基を含有する単量体との共重合体が好ましい。そしてその平均重合度は100～900が好ましく、より好ましくは100～600である。

さらに、分散性を高めるために、必要に応じ $-SO_4Y$ 、 $-SO_3Y$ 、 $-POY$ 、 $-PO_2Y$ 、 $-PO_3Y$ 、 $-COOY$ (Y は水素又はアルカリ金属)、 $-SR$ 、 $-NR_2$ 、 $-N^+R_3Cl^-$ (R は水素又は炭化水素基)、ホスホベタイン、スルホベタイン、ホスファミン、スルファミン等の極性基を任意の方法で導入することも好ましい。また熱安定性を高めるために、エポキシ基の導入も好ましい。

上記の塩化ビニル系樹脂を感放射線変性する方法としては、水酸基やカルボン酸基を有する樹脂に対し、(メタ)アクリル基とカルボン酸無水物あるいはジカ

ルボン酸を有する化合物を反応させて変性する方法、トリレンジイソシアネート（TDI）と2-ヒドロキシエチルメタクリレート（2-HEMA）との反応物（アダクト体）とを反応させ変性する方法、エチレン性不飽和二重結合を1個以上及びイソシアネート基1個を1分子中に有し、かつウレタン結合を分子中に持たないモノマーを反応させる方法が代表的である。これらの中で3番目の方法が、変性させやすさ及び変性後の分散性・物性ですぐれており、3番目の方法で変性するのが好ましい。このようなモノマーとしては、2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

結合剤の分子内にアクリル基又はメタクリル基は、分子中に平均で1～20個より好ましくは2～15個存在することが好ましい。

放射線硬化性ポリウレタン樹脂は、分子内にアクリル結合を少なくとも1個有するウレタン樹脂であって、アクリル系二重結合含有化合物とウレタン結合を介して結合しているポリウレタンアクリレート化合物である。

ここにいうアクリル系二重結合とは、アクリル酸、アクリルエステル、アクリル酸アミド、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、メタクリル酸アミド等の残基（アクリロイル基又はメタクリロイル基）をいう。

アクリル系二重結合含有化合物（A）としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のグリコールのモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリメチロールエタン等のトリオール化合物のモノ（メタ）アクリレート及びジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の4価以上のポリオールのモノ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリレート及びトリ（メタ）アクリレート、グリセリンモノアリルエーテル、グリセリンジアリルエーテル等のヒドロキシ基含有アクリル系化合物などが好適である。これらのアクリル系二重結合は結合剤の分子内に少なくとも1個以上、好ましくは2～20個存在する必要がある。

ポリウレタンアクリレート樹脂とは、一般に、ヒドロキシ基含有樹脂（B'）とヒドロキシ基含有アクリル系化合物（A'）とポリイソシアネート含有化合物（C'）との反応により得られるものである。

ヒドロキシ基含有樹脂としては、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリ

コール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、各種のグリコール及びヒドロキシル基を分子鎖末端に有するポリエステルポリオール（B'）などが挙げられる。これらのなかでもポリエステルポリオール（B'）を1成分として得られるポリウレタンアクリレート樹脂が好ましい。

ポリエステルポリオール（B'）のカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1，5-ナフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-（ヒドロキシエトキシ）安息香酸などの芳香族オキシカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の不飽和脂肪酸及び脂環族ジカルボン酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などのトリ又はテトラカルボン酸などを挙げることができる。

ポリエステルポリオール（B'）のグリコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2，2，4-トリメチル-1，3-ペンタンジオール、1，4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAなどのエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。また、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどのトリ又はテトラオールを併用してもよい。

ポリエステルポリオールとしては、上記の他に、カプロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるラクトン系ポリエステルジオール鎖が挙げられる。

使用されるポリイソシアネート（C'）としては、2，4-トリレンジイソシアネート、2，6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ビフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、ヘ

キサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3, 3' -ジメトキシ4, 4' -ビフェニレンジイソシアネート、2, 4 -ナフタレンジイソシアネート、3, 3' -ジメチル-4, 4' -ビフェニレンジイソシアネート、4, 4' -ジフェニレンジイソシアネート、4, 4' -ジイソシアネート-ジフェニルエーテル、1, 5 -ナフタレンジイソシアネート、p -キシリレンジイソシアネート、m -キシリレンジイソシアネート、1, 3 -ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、1, 4 -イソシアネートメチルシクロヘキサン、4, 4' -ジイソシアネートジシクロヘキサン、4, 4' -ジイソシアネートシクロヘキシルメタン、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物、あるいは全イソシアネート基のうち7モル%以下の2, 4 -トリレンジイソシアネートの3量体、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体等のトリイソシアネート化合物が挙げられる。

さらに、分散性を高めるために、必要に応じ $-SO_4Y$ 、 $-SO_3Y$ 、 $-PO_4Y$ 、 $-PO_3Y$ 、 $-COOY$ (Yは水素又はアルカリ金属)、 $-SR$ 、 $-NR_2$ 、 $-N^+R_3$ 、 Cl^- (Rは水素又は炭化水素基)、ホスホベタイン、スルホベタイン、ホスファミン、スルファミン等の極性基を任意の方法で導入することも好ましい。また熱安定性を高めるために、エポキシ基の導入も好ましい。

一方、上記放射線硬化型ウレタン合成法とは別に、塩化ビニル系樹脂と同様な方法で熱硬化型ポリウレタン樹脂を原料とし感放射線変性を行なってもよい。

また必要に応じて放射線硬化型モノマー又はオリゴマーを使用してもよく、使用することで塗膜の架橋度をアップさせることができる。その添加量は下層非磁性層用塗料に含まれる樹脂に対し、30重量部以下であることが好ましく、より好ましくは20重量部以下である。30重量部より多いと、塗料へ与えるショックが大きく、逆に光沢の低下をおこす。放射線硬化型モノマー又はオリゴマーを添加する時期は、塗料作成後、分散時のどちらでもかまわない。

下層非磁性層における放射線硬化型結合剤の含有量は、カーボンブラックと無機質粉末の合計100重量部に対して、10～100重量部が好ましく、12.5～70重量部がより好ましい。結合剤の含有量が少なすぎると、下層非磁性層における結合剤樹脂の比率が低下し、十分な塗膜強度が得られない。結合剤の含

有量が多すぎると、下層非磁性層塗料作成時に分散不良を起こし、平滑な下層非磁性層面を形成することができなくなる。

本発明で使用する放射線としては、電子線、 γ 線、 β 線、紫外線などであるが、好ましくは電子線である。またその照射量は、1～10 Mradがよく、3～7 Mradがより好ましい。またその照射エネルギー（加速電圧）は100 Kv以上とすることが良い。また放射線の照射は、塗布・乾燥後に巻き取る以前に行うのが望ましいが、巻き取り後に行ってもよい。

本発明の下層非磁性層には、必要に応じて潤滑剤が含有されることが好ましい。潤滑剤は、飽和、不飽和に関わらず、脂肪酸あるいはエステル、糖類など公知のものを単体で、あるいは2種以上混合して用いてもよく、融点の異なる脂肪酸やエステルを2種以上混合し用いることが好ましい。これは、磁気記録媒体の使用される、あらゆる温度環境に応じた潤滑剤を、媒体表面に持続して供給する必要があるからである。

具体的には、脂肪酸として、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、エルカ酸などの飽和直鎖脂肪酸や、イソセチル酸、イソステアリン酸などの飽和で側鎖を有する脂肪酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの不飽和脂肪酸などを適宜使用することができる。エステルとしては、ブチルステアレート、ブチルパルミテートなどの直鎖の飽和脂肪酸エステル、イソセチルステアレート、イソステアリルステアレートなどの側鎖を有する飽和脂肪酸エステル、イソステアリルオレエートなどの不飽和脂肪酸エステル、オレイルステアレートなどの不飽和アルコールの脂肪酸エステル、オレイルオレエートなどの不飽和脂肪酸と不飽和アルコールのエステル、エチレングリコールジステアレートなどの2価アルコールのエステル、エチレングリコールモノオレエート、エチレングリコールジオレエート、ネオペンチルグリコールジオレエートなどの2価アルコールと不飽和脂肪酸のエステル、またソルビタンモノステアレート、ソルビタントリスステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエートなどの糖類と飽和又は不飽和脂肪酸とのエステルなどがある。下層非磁性層の潤滑剤の含有量は、目的に応じ適宜調整すればよいが、カーボンブラックと無機質粉末を加えた合計重量部に対し、1～20重量%が好ましい。

下層非磁性層形成用の塗料は、上記成分に有機溶剤を加えて調整する。用いる有機溶剤は特に制限はなく、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤や、トルエン等の芳香族系溶剤などの各種溶媒の1種又は2種以上を、適宜選択して用いればよい。有機溶剤の添加量は、固形分（カーボンブラックや各種無機粒子等）と結合剤の合計量100重量部に対し、100～900重量部程度とすればよい。

下層非磁性層の表面粗さ（ここで表面粗度を中心線平均粗さ（JIS-B-0601）Raで表わした。）は、良好である必要がある。下層非磁性層の平滑化処理後のRaは8.0nm以下が好ましく、6.0nm以下がより好ましく、5.0nm以下が最も好ましい。8.0nmを超えると、上層磁性層／下層非磁性層界面が不均一となり出力変動を起こす傾向がある。

下層非磁性層の厚さは、通常、0.1～2.5 μ m、好ましくは0.3～2.3 μ mである。非磁性層が薄すぎると、非磁性支持体の表面性の影響を受けやすくなり、その結果、非磁性層の表面性が悪化して磁性層の表面性も悪化しやすくなり、電磁変換特性が低下する傾向にある。また、光透過率が高くなるので、テープ端を光透過率の変化により検出する場合に問題となる。一方、非磁性層をある程度以上厚くしても性能は向上しない。

[上層磁性層]

上層磁性層は、少なくとも強磁性粉末、結合剤樹脂及びモース硬度6以上でかつ上層磁性層膜厚よりも平均粒径が小さい研磨材を含有する。

本発明においては、強磁性粉末として、金属合金微粉末又は六方晶形板状微粉末を用いることが好ましい。金属合金微粉末としては、保磁力Hcが1500～3000Oe、飽和磁化 σ_s が120～160emu/g、平均長軸径が0.05～0.2 μ m、平均短軸径が10～20nm、アスペクト比が1.2～20であることが好ましい。また、作製した媒体のHcは1500～3000Oeが好ましい。添加元素としては、目的に応じて、Ni、Zn、Co、Al、Si、Y、その他希土類などを添加してもよい。六方晶形板状微粉末としては、保磁力Hcが1000～2000Oe、飽和磁化 σ_s が50～70emu/g、平均板粒径

が30～80nm、板比が3～7であることが好ましい。また、作製した媒体のHcは1200～2200Oeが好ましい。添加元素としては、目的に応じて、Ni、Co、Ti、Zn、Sn、その他希土類などを添加してもよい。その他、材料については公知の材料を、特に制限なく目的に応じて使用することができる。

このような強磁性粉末は、磁性層組成中の70～90重量部程度含まれていればよい。強磁性粉末の含有量が多すぎると、結合剤の含有量が減少するためカレンダー加工による表面平滑性が悪化しやすくなり、一方、少なすぎると、高い再生出力が得られない。

結合剤樹脂としては、通常用いられているものであれば特に制限はなく、熱可塑性樹脂、熱硬化性ないし反応型樹脂、放射線硬化型結合剤樹脂のいずれをも用いることができる。

例えば、ポリエステルポリウレタン樹脂、塩化ビニル系共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル系共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン系共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル系共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル系共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニリデン系共重合体、メタクリル酸エステル-塩化ビニリデン系共重合体、メタクリル酸エステル-エチレン系共重合体、ポリ弗化ビニル-塩化ビニリデン-アクリロニトリル系共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン系共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラル、セルロース誘導体（セルロースアセテートブチレート、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロース等）、スチレン-ブタジエン系共重合体、ポリエステル樹脂-クロロビニルエーテルアクリル酸エステル系共重合体、アミノ樹脂および合成ゴム系の熱可塑性樹脂などを挙げることができる。

磁性層に用いられるこれらの結合剤の含有量は、強磁性粉末100重量部に対して5～40重量部、特に10～30重量部が好ましい。結合剤の含有量が少なすぎると、磁性層の強度が低下するため、走行耐久性が悪化しやすくなる。一方、多すぎると、強磁性粉末の含有量が低下するため、電磁変換特性が低下してくる。

これらの結合剤を硬化する架橋剤としては、各種ポリイソシアナート、特にジイソシアナートを用いることができ、特に、トリレンジイソシアナート、ヘキサ

メチレンジイソシアナート、メチレンジイソシアナートの１種以上を用いることが好ましい。これらの架橋剤は、トリメチロールプロパン等の水酸基を複数有するものに変性した架橋剤又はジイソシアネート化合物３分子が結合したイソシアヌレート型の架橋剤として用いることが特に好ましく、結合剤樹脂に含有される官能基等と結合して樹脂を架橋する。架橋剤の含有量は、結合剤１００重量部に対し、１０～３０重量部とすることが好ましい。このような熱硬化性樹脂を硬化するには、一般に加熱オーブン中で５０～７０℃にて１２～４８時間加熱すればよい。

さらに磁性層中には、磁性層の機械的強度を高めるためと、磁気ヘッドの目詰まりを防ぐために、モース硬度６以上でかつ上層磁性層膜厚よりも平均粒径が小さい研磨材を含有する。

このような研磨材としては、例えば、 α -アルミナ（モース硬度９）、酸化クロム（モース硬度９）、炭化珪素（モース硬度９．５）、酸化珪素（モース硬度７）、窒化アルミニウム（モース硬度９）、窒化硼素（モース硬度９．５）等が挙げられる。これらのうち、モース硬度９以上の研磨材を少なくとも１種含有させることが好ましい。これらは通常、不定形状であり、磁気ヘッドの目詰まりを防ぎ、塗膜の強度を向上させる。

研磨材の平均粒径は、上層磁性層膜厚よりも小さいことが必要であり、上層磁性層膜厚にもよるが、例えば０．０１～０．２ μ mであり、０．０５～０．２ μ mであることが好ましい。平均粒径が大きすぎると、磁性層表面からの突出量が大きくなって、電磁変換特性の低下、ドロップアウトの増加、ヘッド摩耗量の増大等を招く。平均粒径が小さすぎると、磁性層表面からの突出量が小さくなって、ヘッド目詰まりの防止効果が不十分となる。

また、研磨材として、平均粒径の異なる２種類以上の研磨材を含むことが好ましい。出力変動の低下および耐久走行性向上がさらに望むことができる。

平均粒径は、通常、透過型電子顕微鏡により測定する。研磨材の含有量は、強磁性粉末１００重量部に対し、３～２５重量部、好ましくは５～２０重量部含有すればよい。

また、磁性層中には、必要に応じ、界面活性剤等の分散剤、高級脂肪酸、脂肪

酸エステル、シリコンオイル等の潤滑剤、その他の各種添加物を添加してもよい。

磁性層形成用の塗料は、上記各成分に有機溶剤を加えて調整する。用いる有機溶剤は特に制限はなく、下層非磁性層に使用するものと同様のものが使用可能である。

上層磁性層の厚さは、 $0.30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.05\sim0.30\text{ }\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.10\sim0.25\text{ }\mu\text{m}$ とする。例えば $0.15\text{ }\mu\text{m}$ といった $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 未満の厚さも好適である。磁性層が厚すぎると、自己減磁損失や厚み損失が大きくなる。

磁性層表面の中心線平均粗さ (R_a) は、好ましくは $1.0\sim8.0\text{ nm}$ 、より好ましくは $2.0\sim7.0\text{ nm}$ とする。 R_a が 1.0 nm 未満では表面が平滑すぎて、走行安定性が悪化して走行中のトラブルが生じやすくなる。一方、 8.0 nm を越えると、磁性層表面が粗くなり、再生出力等の電磁変換特性が劣化しやすい。

[バックコート層]

バックコート層は、走行安定性の改善や磁性層の帯電防止等のために設けられる。バックコート層は、 $30\sim80$ 重量%のカーボンブラックを含有することが好ましい。カーボンブラックの含有量が少なすぎると、帯電防止効果が低下する傾向があり、さらに走行安定性が低下しやすくなる。また、光透過率が高くなりやすいので、テープ端を光透過率の変化で検出する方式では問題となる。一方、カーボンブラックの含有量が多すぎると、バックコート層の強度が低下し、走行耐久性が悪化しやすくなる。カーボンブラックは、通常使用されるものであればどのようなものであってもよく、その平均粒径は、 $5\sim500\text{ nm}$ 程度が好ましい。平均粒径は、通常、透過型電子顕微鏡により測定する。

バックコート層には、前記カーボンブラック以外に、機械的強度を高めるために、磁性層の説明において挙げた各種研磨材等の非磁性無機粉末を含有させてもよい。非磁性無機粉末の含有量は、カーボンブラック 100 重量部に対し、好ましくは $0.1\sim5$ 重量部、より好ましくは $0.5\sim2$ 重量部である。非磁性無機粉末の平均粒径は、 $0.1\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。このような非磁

性無機粉末の含有量が少なすぎると、バックコート層の機械的強度が不十分となりやすく、多すぎるとテープ摺接経路のガイド等の摩耗量が多くなりやすい。

この他、必要に応じ、界面活性剤等の分散剤、高級脂肪酸、脂肪酸エステル、シリコンオイル等の潤滑剤、その他の各種添加物を添加してもよい。

バックコート層に用いる結合剤、架橋剤、溶剤等は、前述した磁性層用塗料に用いるものと同様のものでよい。結合剤の含有量は、バインダーを除く固形分の合計100重量部に対し、好ましくは15～200重量部、より好ましくは50～180重量部である。バインダーの含有量が多すぎると、媒体摺接経路との摩擦が大きくなりすぎて走行安定性が低下し、走行事故を起こしやすくなる。また、磁性層とのブロッキング等の問題が発生する。結合剤の含有量が少なすぎると、バックコート層の強度が低下して走行耐久性が低下しやすくなる。

バックコート層の厚さ（カレンダー加工後）は、1.0 μm 以下、好ましくは0.1～1.0 μm 、より好ましくは0.2～0.8 μm である。バックコート層が厚すぎると、媒体摺接経路との間の摩擦が大きくなりすぎて、走行安定性が低下する傾向にある。一方、薄すぎると、非磁性支持体の表面性の影響でバックコート層の表面性が低下する。このため、バックコートを熱硬化する際にバックコート層表面の粗さが磁性層表面に転写され、高域出力、S/N、C/Nの低下を招く。また、バックコート層が薄すぎると、媒体の走行時にバックコート層の削れが発生する。

〔非磁性支持体〕

非磁性支持体として用いる材料には特に制限はなく、目的に応じて各種可撓性材料、各種剛性材料から選択し、各種規格に応じてテープ状などの所定形状および寸法とすればよい。例えば、可撓性材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネートなどの各種樹脂が挙げられる。

これら非磁性支持体の厚さは3.0～75.0 μm であることが好ましい。非磁性支持体の形態については特に制限はなく、テープ状、シート状、カード状、

ディスク状等のいずれであっても良く、形態に応じて、また必要に応じて種々の材料を選択して使用することができる。

本発明で使用される非磁性支持体の表面粗さは、中心線平均表面粗さ R_a で 20 nm 以下、好ましくは 15 nm 以下である。非磁性支持体の表面粗さは、必要に応じて非磁性支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由に制御される。これらフィラーの例としては、 Ca 、 Si 、 Ti 、 Al などの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機樹脂微粉末が挙げられ、好ましくは、 Al_2O_3 と有機樹脂微粉末の組み合わせである。

[製造方法]

本発明の磁気記録媒体は、上記材料を用いて下層非磁性層用塗料及び上層磁性層用塗料をそれぞれ調製し、前記非磁性支持体上に、この順に塗布することにより製造することができる。

前記下層非磁性層用及び上層磁性層用の各塗料は、少なくとも混練工程、分散工程、及びこれらの工程の前後に必要なに応じて、混合工程、粘度調整工程及び濾過工程を行うことにより製造される。個々の工程はそれぞれ2段階以上に分かれていても構わない。本発明に使用する強磁性粉末、非磁性無機粉末、結合剤、研磨材、カーボンブラック、潤滑剤、溶剤などすべての材料は、どの工程の最初又は途中で添加しても構わない。また、個々の材料を2つ以上の工程で分割して添加しても構わない。

塗料の混練・分散には、従来公知の製造技術の一部又は全部の工程に用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力を持つものを使用することが好ましい。連続ニーダ又は加圧ニーダを用いる場合は、強磁性粉末あるいは非磁性無機粉末と結合剤のすべて又はその一部（ただし全結合剤の10重量%以上が好ましい）で混練処理される。混練時のスラリー温度は、 50°C ～ 110°C が好ましい。

また、塗料の分散には、高比重の分散メディアを用いることが望ましく、ジルコニア、チタニア等のセラミック系メディアが好適である。従来より用いられているガラスビーズ、金属ビーズ、アルミナビーズ等なども組成配合によっては選

択使用可能である。

本発明の磁気記録媒体の製造方法では、非磁性支持体上に前記下層非磁性層用塗料を塗布、乾燥、平滑化处理及び放射線照射を施し硬化させ、下層非磁性層を形成し、その後、この下層非磁性層上に前記上層磁性層用塗料を塗布する。

バックコート層の塗布は、下層非磁性層及び上層磁性層の塗設前であっても塗設後であってもよく、同時であってもよい。

塗布手段は、例えばグラビアコート、リバースコート、エクストルージョンノズル等のいずれを用いても良いが、操作性や生産性の点で、ダイノズルコーターを用いる方法が好ましい。

下層非磁性層用塗料の塗布後の乾燥は、例えば、室温から300℃程度までの乾燥温度で行うとよい。平滑化处理は、後述する磁性層の平滑化处理と同じように行うことができる。平滑化处理後、放射線照射を施し硬化された非磁性層を得る。

続いて、この下層非磁性層上に前記上層磁性層用塗料を塗布する。

本発明では、磁気テープの場合は、磁性層を設層した後、磁場を印加して、層中の磁性粒子を配向させることが好ましい。配向方向は、目的に応じて、媒体の走行方向に対して、平行方向であっても、垂直方向であっても、斜め方向であってもよい。所定方向へ向けるため、フェライト磁石や希土類磁石等の永久磁石、電磁石、ソレノイド等で1000G以上の磁界を印可したり、これらの磁界発生手段を複数併用することが好ましい。さらには乾燥後の配向性が最も高くなるように、配向前に予め適度の乾燥工程を設けたり、配向と同時に乾燥を行うなどして配向を行ってもよい。フロッピーディスクの場合には、塗布によって自然に配向された磁性粉を、永久磁石、電磁石、ソレノイド等で、できるかぎり無配向状態にしてもよい。

このようにして磁性層塗設後、配向処理の行われた塗膜は、通常、乾燥炉の内部に設けられた熱風、遠赤外線、電気ヒーター、真空装置等の公知の乾燥及び蒸発手段によって乾燥・固定される。乾燥温度は、室温から300℃程度までの範囲で、非磁性支持体の耐熱性や溶剤種、濃度等によって適宜選定すればよく、また乾燥炉内に温度勾配をもたせてもよい。さらに乾燥炉内のガス雰囲気は、一般

の空気又は不活性ガスなどを用いればよい。

このようにして磁性層を乾燥した後に、必要に応じて表面平滑化処理としてカレンダー処理を行う。カレンダー処理ロールとしては、エポキシ、ポリエステル、ナイロン、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロール（カーボン、金属やその他の無機化合物が練り込まれているものでもよい）と金属ロールとの組合わせ（3ないし7段の組合わせ）を使用するとよい。また、金属ロール同士で処理することもできる。処理温度は、好ましくは90℃以上、さらに好ましくは100℃以上である。線圧力は、好ましくは200kg/cm以上、さらに好ましくは250kg/cm以上、処理速度は、20m/分～900m/分の範囲である。本発明では、100℃以上の温度で250kg/cm以上の線圧で、より一層効果を上げることができる。

実施例 (EXAMPLES)

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[上層磁性層用塗料(a)の調製]

(バインダー溶液調製)

| | |
|--------------------------------|-------|
| 塩化ビニル系樹脂（日本ゼオン社製：MR-110） | 10重量部 |
| ポリエステルポリウレタン樹脂（東洋紡績社製：UR-8300） | 7重量部 |
| MEK | 21重量部 |
| トルエン | 21重量部 |
| シクロヘキサノン | 21重量部 |

上記組成物をハイパーミキサーに投入し、混合・攪拌し、バインダー溶液とした。

(混練)

下記組成物を加圧ニーダーに投入し、2時間混練を行った。

α -Fe磁性粉 100重量部

($H_c=1650\text{Oe}$ 、 $\sigma_s=126\text{emu/g}$ 、 $\text{BET}=57\text{m}^2/\text{g}$ 、長軸長=0.10 μm)

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

2 重量部

(住友化学工業社製:HIT-60A、平均粒径=0.20 μm)

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

10 重量部

(住友化学工業社製:HIT-82、平均粒径=0.13 μm)

バインダー溶液

40 重量部

混練後のスラリーに下記組成物を投入して、分散処理に最適な粘性に調整した。

バインダー溶液

40 重量部

MEK

15 重量部

トルエン

15 重量部

シクロヘキサノン

15 重量部

(分散)

上記スラリーをサンドミルにて分散処理を行った。

(粘度調整液)

下記組成物をハイパーミキサーに投入し、1時間混合・攪拌し、粘度調整液とした。上記粘度調整液を95%カット濾過精度=1.2 μm のデプスフィルターを用いて循環濾過を行った。

ステアリン酸

0.5 重量部

ミリスチン酸

0.5 重量部

ステアリン酸ブチル

0.5 重量部

MEK

210 重量部

トルエン

210 重量部

シクロヘキサノン

210 重量部

(粘度調整)

分散後のスラリーに上記溶液を混合攪拌した後、サンドミルにて再度分散処理を行い、塗料とした。上記塗料を95%カット濾過精度=1.2 μm のデプスフィルターを用いて循環濾過を行った。

(最終塗料)

濾過後の塗料 100 重量部にイソシアネート化合物 (日本ポリウレタン製、コロネート L) 0.8 重量部を加え攪拌・混合し、95%カット濾過精度 = 1.2 μm のデプスフィルターを用いて循環濾過を行い、磁性層用の最終塗料(a)とした。

[上層磁性層用塗料(b) ~ (j) の調製]

上記上層磁性層用塗料(a) の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 合計量 12 重量部の代わりに、以下のものを研磨材としてそれぞれ用いた以外は同様にして、上層磁性層用塗料(b) ~ (j) とした。

(b) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 12 重量部
(住友化学工業社製:HIT-60A 平均粒径=0.20 μm)

(c) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 12 重量部
(住友化学工業社製:HIT-82 平均粒径=0.13 μm)

(d) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 12 重量部
(住友化学工業社製:AKP-100 平均粒径=0.06 μm)

(e) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 12 重量部
(住友化学工業社製:HIT-100 平均粒径=0.04 μm)

(f) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2 重量部
(住友化学工業社製:HIT-82 平均粒径=0.13 μm)
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10 重量部
(住友化学工業社製:AKP-100 平均粒径=0.06 μm)

(g) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2 重量部
(住友化学工業社製:HIT-82 平均粒径=0.13 μm)
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10 重量部
(住友化学工業社製:HIT-100 平均粒径=0.04 μm)

(h) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 12 重量部
(住友化学工業社製:AKP-20 平均粒径=0.50 μm)

(i) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 12 重量部

(ノートン社製:E-700 平均粒径=0.30 μm)

(j) 酸化クロム (日本化学工業社製:S-1 平均粒径=0.40 μm) 12 重量部

[下層非磁性層用塗料(k) の調製]

(バインダー溶液調製)

電子線硬化型塩化ビニル系樹脂 10 重量部

(塩化ビニル-エポキシ含有モノマー共重合体、平均重合度=310、
エポキシ含有量=3wt%、S含有量=0.6wt%、アクリル含有量=6個/1分子、
 $T_g = 60^\circ\text{C}$)

電子線硬化型ポリエステルポリウレタン樹脂 7 重量部

(リン化合物-ヒドロキシ含有ポリエステルポリウレタン、
数平均分子量=13000、アクリル含有量=6個/1分子、 $T_g = 10^\circ\text{C}$)

MEK 21 重量部

トルエン 21 重量部

シクロヘキサノン 21 重量部

上記組成物をハイパーミキサーに投入、攪拌し、バインダー溶液とした。

(混練)

下記組成物を加圧ニーダーに投入し、2時間混練を行った。

針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 10 重量部

(戸田工業社製:DPN-250BW、長軸長=0.15 μm 、比表面積=53 m^2/g)

カーボンブラック 90 重量部

(コロンビアカーボン社製:Raven760B、平均粒径=30nm、
比表面積=70 m^2/g 、DPB吸油量=48ml/100g)

バインダー溶液 40 重量部

混練後のスラリーに下記組成物を投入して、分散処理に最適な粘性に調整した。

バインダー溶液 40 重量部

MEK 15 重量部

| | |
|----------|---------|
| トルエン | 1 5 重量部 |
| シクロヘキサノン | 1 5 重量部 |

(分散)

上記スラリーをサンドミルにて分散処理を行った。

(粘度調整液)

下記組成物をハイパーミキサーに投入、攪拌し、粘度調整液とした。

| | |
|-----------|-----------|
| ステアリン酸 | 0. 5 重量部 |
| ミリスチン酸 | 0. 5 重量部 |
| ステアリン酸ブチル | 0. 5 重量部 |
| MEK | 1 0 0 重量部 |
| トルエン | 1 0 0 重量部 |
| シクロヘキサノン | 1 0 0 重量部 |

(粘度調整及び最終塗料)

分散後のスラリーに上記溶液を混合攪拌した後、サンドミルにて再度分散処理を行い、塗料とした。上記塗料を95%カット濾過精度=1.2 μ mのデプスフィルターを用いて循環濾過を行い、下層非磁性層用の最終塗料(k)とした。

[下層非磁性層用塗料(l)の調製]

(バインダー溶液調整)

| | |
|---------------------------------|---------|
| 塩化ビニル系樹脂 (日本ゼオン社製:MR-110) | 1 0 重量部 |
| ポリエステルポリウレタン樹脂 (東洋紡績社製:UR-8300) | 7 重量部 |
| MEK | 2 1 重量部 |
| トルエン | 2 1 重量部 |
| シクロヘキサノン | 2 1 重量部 |

上記組成物をハイパーミキサーに投入、攪拌し、バインダー溶液とした。

(混練)

下記組成物を加圧ニーダーに投入し、2時間混練を行った。

針状 α -Fe₂O₃ 10重量部

(戸田工業社製：DPN-250BW、長軸長=0.15 μ m、比表面積=53m²/g)

カーボンブラック 90重量部

(コロンビアカーボン社製：Raven760B、平均粒径=30nm、
比表面積=70m²/g、DPB吸油量=48ml/100g)

バインダー溶液 40重量部

混練後のスラリーに下記組成物を投入して、分散処理に最適な粘性に調整した。

バインダー溶液 40重量部

MEK 15重量部

トルエン 15重量部

シクロヘキサノン 15重量部

(分散)

上記スラリーをサンドミルにて分散処理を行った。

(粘度調整液)

下記組成物をハイパーミキサーに投入、攪拌し、粘度調整液とした。

ステアリン酸 0.5重量部

ミリスチン酸 0.5重量部

ステアリン酸ブチル 0.5重量部

MEK 100重量部

トルエン 100重量部

シクロヘキサノン 100重量部

(粘度調整)

分散後のスラリーに上記溶液を混合攪拌した後、サンドミルにて再度分散処理を行い、塗料とした。上記塗料を95%カット濾過精度=1.2 μ mのデプスフ

フィルターを用いて循環濾過を行った。

(最終塗料)

濾過後の塗料 100 重量部にイソシアネート化合物（日本ポリウレタン製、コロネート L） 0.8 重量部を加え攪拌・混合し、95%カット濾過精度 = 1.2 μm のデプスフィルターを用いて循環濾過を行い、下層非磁性層用の最終塗料 (I) とした。

[バックコート層用塗料の調製]

(バインダー溶液調整)

| | |
|--|---------|
| 塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体 (モノマー重量比=92:3:5、平均重合度 = 420) | 65 重量部 |
| ポリエステルポリウレタン樹脂（東洋紡績社製：UR-8300） | 35 重量部 |
| MEK | 260 重量部 |
| トルエン | 260 重量部 |
| シクロヘキサノン | 260 重量部 |

上記組成物をハイパーミキサーに投入、攪拌し、バインダー溶液とした。

(分散)

下記組成物をボールミルに投入し、24 時間分散を行った。

| | |
|---|---------|
| カーボンブラック (コロンビアカーボン社製：Conductex SC、平均粒径 = 20nm、BET = 220 m^2/g) | 80 重量部 |
| カーボンブラック (コロンビアカーボン社製：Sevacarb MT、平均粒径 = 350nm、BET = 8 m^2/g) | 1 重量部 |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （戸田工業社製：TF100、平均粒径 = 0.1 μm ） | 1 重量部 |
| バインダー溶液 | 880 重量部 |

(粘度調整液)

下記組成物をハイパーミキサーに投入、攪拌し、粘度調整液とした。

| | |
|-----------|---------|
| ステアリン酸 | 1 重量部 |
| ミリスチン酸 | 1 重量部 |
| ステアリン酸ブチル | 2 重量部 |
| MEK | 210 重量部 |
| トルエン | 210 重量部 |
| シクロヘキサノン | 210 重量部 |

(粘度調整)

分散後のスラリーに上記溶液を混合攪拌した後、再度ボールミルにて分散処理を3時間行った。上記塗料を95%カット濾過精度=1.2 μm のデプスフィルターを用いて循環濾過を行った。

(最終塗料)

濾過後の塗料100重量部にイソシアネート化合物（日本ポリウレタン社製、コロネート-L）1重量部を加え、攪拌・混合し、95%カット濾過精度=1.2 μm のデプスフィルターを用いて循環濾過を行い、バックコート塗料とした。

[磁気テープの作成]

(実施例1～10、比較例1～4)

実施例1～10、比較例1～4において、表1及び2に示す上層磁性層及び下層非磁性層塗料を使用した。

非磁性支持体（厚さ8.3 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム）表面に下層非磁性層用塗料を塗布、乾燥、カレンダー加工を行い、窒素ガス雰囲気中で電子線を照射し硬化させた。この下層非磁性層上に上層磁性層用塗料を塗布、配向、乾燥、カレンダー加工を施した。カレンダー加工後の上層磁性層／下層非磁性層の膜厚を表1及び2に示した。さらに、非磁性支持体の裏面にはバックコート層用塗料を塗布した。乾燥後、カレンダー加工を行った。カレンダー加工後のバックコート層の膜厚は全サンプル0.5 μm であった。

このロールを24時間常温にて放置後、60℃の加熱オーブン中にて24時間

硬化した後、8 mm幅に切断してカセットに組み込み、磁気テープサンプルとした。

(比較例 5)

非磁性支持体（厚さ8.3 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム）表面に下層非磁性層用塗料(l)を塗布し、この下層非磁性層塗料が湿潤状態にあるうちに、上層磁性層用塗料(a)を塗布し、その後、配向、乾燥、カレンダー加工を施した。カレンダー加工後の上層磁性層／下層非磁性層の膜厚を表2に示した。さらに、非磁性支持体の裏面にはバックコート層用塗料を塗布した。乾燥後、カレンダー加工を行った。カレンダー加工後のバックコート層の膜厚は0.5 μm であった。

このロールを24時間常温にて放置後、60℃の加熱オープン中にて24時間硬化した後、8 mm幅に切断してカセットに組み込み、磁気テープサンプルとした。

(比較例 6)

非磁性支持体（厚さ8.3 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム）表面に下層非磁性層用塗料(l)を塗布、乾燥、カレンダー加工を行い、巻き取った。このロールを24時間常温にて放置後、60℃の加熱オープン中にて24時間硬化した。この下層非磁性層上に、上層磁性層用塗料(a)を塗布、配向、乾燥、カレンダー加工を施した。カレンダー加工後の上層磁性層／下層非磁性層の膜厚を表2に示した。さらに、非磁性支持体の裏面にはバックコート層用塗料を塗布した。乾燥後、カレンダー加工を行った。カレンダー加工後のバックコート層の膜厚は0.5 μm であった。

このロールを24時間常温にて放置後、60℃の加熱オープン中にて24時間硬化した後、8 mm幅に切断してカセットに組み込み、磁気テープサンプルとした。

得られた各磁気テープサンプルにつき、以下の評価を行った。

<出力変動>

周波数 750 kHz の正弦波信号を最適記録電流で記録再生した時の、RF 出力をスペクトラムアナライザー（アドバンテスト：TR4171）にて測定した。スペクトラムアナライザーの設定は、センター周波数=750 kHz、周波数スパン=0 Hz、掃引時間を最適値に設定して、出力の変動：Vp-p（dB）を確認した。

<耐久走行性>

20℃、60%RH環境下にて、VTR100回往復走行を50巻のテープサンプルについて行い、走行ストップ、ヘッド目詰まり等の走行トラブルの発生状況を下記の基準にて判断した。使用デッキ：ソニー社製EV-S900（Hi8フォーマットVTR）

◎： トラブル発生0巻

○： トラブル発生1巻

×： トラブル発生2巻以上

<ヘッド摩耗量>

20℃、60%RH環境下にて、100時間走行前後のヘッド突き出し量を光学式コンパレータにて測定し、その差をヘッド摩耗量（μm）とした。

<表面粗さ Ra>

テラーホブソン社製の触針型表面形状測定器、TALYSTEPシステムを使用し、JIS B-0601に記載されている方法により測定値を得た。測定条件は、フィルター条件：0.18~9 Hz、針圧：2 mg、使用針：0.1×2.5 μm特殊スタイラス、スキャンスピード：0.03 mm/sec、スキャン長さ：500 μmとした。得られた結果より、Ra（nm）を求めた。

表 1

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 比較例 1 | 実施例 6 | 実施例 7 |
|----------------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 上層磁性層塗料 | a | b | c | d | e | b | c | d |
| 下層非磁性層塗料 | k | k | k | k | k | k | k | k |
| 上層磁性層膜厚 (μm) | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |
| 上層研磨剤粒径 (μm) | 0.20/ 0.13 | 0.20 | 0.13 | 0.06 | 0.04 | 0.20 | 0.13 | 0.06 |
| 下層非磁性層膜厚 (μm) | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 |
| 塗布法 | W/D | W/D | W/D | W/D | W/D | W/D | W/D | W/D |
| 出力変動 Vp-p (dB) | 0.1 | 0.4 | 0.5 | 0.4 | 0.4 | 0.5 | 0.5 | 0.6 |
| 耐久走行性 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| ヘッド摩耗量 (μm) | 0.5 | 0.5 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 3.0 | 0.6 | 0.5 |
| Ra (nm) | 4.5 | 4.3 | 4.0 | 3.8 | 3.7 | 5.2 | 4.4 | 4.2 |

表 2

| | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 |
|----------------------------|-------|---------------|---------------|-------|-------|-------|---------------|---------------|
| 上層磁性層塗料 | e | f | g | h | i | j | a | a |
| 下層非磁性層塗料 | k | k | k | k | k | k | l | l |
| 上層磁性層膜厚 (μm) | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| 上層研磨剤粒径 (μm) | 0.04 | 0.13/ 0.06 | 0.13/ 0.04 | 0.50 | 0.30 | 0.40 | 0.20/ 0.13 | 0.20/ 0.13 |
| 下層非磁性層膜厚 (μm) | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 |
| 塗布法 | W/D | W/D | W/D | W/D | W/D | W/D | W/W | W/D |
| 出力変動 Vp-p (dB) | 0.7 | 0.1 | 0.2 | 0.4 | 0.3 | 0.7 | 3.0 | 2.5 |
| 耐久走行性 | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | ◎ |
| ヘッド摩耗量 (μm) | 0.3 | 0.6 | 0.7 | 7.0 | 5.0 | 8.0 | 0.1 | 0.5 |
| Ra (nm) | 3.9 | 4.4 | 4.3 | 6.5 | 6.0 | 6.5 | 3.8 | 4.8 |

表中の塗布法において、W/Dとは、ウェット・オン・ドライ方式を示し、W/Wとは、ウェット・オン・ウェット方式を示す。

表1及び2より、実施例1～10のテープサンプルは、いずれも、出力変動を起こすことなく、ヘッド摩耗量も小さく、耐久走行性に優れていた。平均粒径の異なる2種類の研磨材を用いると、出力変動がさらに低下し、耐久走行性がより向上したことが分かる。

一方、比較例1～4では、研磨材の平均粒径が上層磁性層膜厚より大きく、ヘッド摩耗量が大きくなった。比較例5では、下層非磁性層に放射線硬化型結合剤樹脂を用いずに、下層非磁性層が湿潤状態のうちに上層磁性層を塗布した場合の例であり、上層磁性層／下層非磁性層界面が不均一となり、出力変動が起こった。また、耐久走行性も劣っていた。比較例6では、下層非磁性層塗膜を熱硬化後に上層磁性層を塗布した場合の例であり、下層巻き締まりが発生し、上層磁性層塗布が不均一となり、出力変動が起こった。

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形態で実施することができる。そのため、前述の実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。さらに、請求の範囲の均等範囲に属する変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

クレームズ (What is claimed is:)

1. 非磁性支持体上に、少なくともカーボンブラックと放射線硬化型結合剤樹脂とを含む下層非磁性層を有し、前記下層非磁性層上に膜厚 $0.30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の上層磁性層を有し、前記上層磁性層は、少なくとも強磁性粉末と結合剤樹脂とモース硬度 6 以上でかつ前記上層磁性層膜厚よりも平均粒径が小さい研磨材とを含有する、磁気記録媒体。

2. 前記上層磁性層の膜厚は、 $0.05\sim 0.30\text{ }\mu\text{m}$ である、クレーム 1 に記載の磁気記録媒体。

3. 前記研磨材の平均粒径は、 $0.01\sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ である、クレーム 1 に記載の磁気記録媒体。

4. 前記上層磁性層表面の中心線平均粗さ (R_a) が、 $1.0\text{ nm}\leq R_a\leq 8.0\text{ nm}$ である、クレーム 1 に記載の磁気記録媒体。

5. 前記研磨材は、平均粒径の異なる 2 種類以上の研磨材を含む、クレーム 1 に記載の磁気記録媒体。

6. 少なくともカーボンブラックを放射線硬化型結合剤樹脂中に分散させた下層非磁性層用塗料と、少なくとも強磁性粉末とモース硬度 6 以上でかつ形成すべき上層磁性層の膜厚よりも平均粒径が小さい研磨材とを結合剤樹脂中に分散させた上層磁性層用塗料をそれぞれ調整し、

非磁性支持体上に前記下層非磁性層用塗料を塗布、乾燥、平滑化処理及び放射線照射を施し、下層非磁性層を形成し、その後、

この下層非磁性層上に前記上層磁性層用塗料を塗布、乾燥及び平滑化処理を施し、上層磁性層を形成することを含む、磁気記録媒体の製造方法。

7. 上層磁性層用塗料を塗布した後、配向処理を行う、クレーム 6 に記載の磁気記録媒体の製造方法。

8. クレーム 6 又は 7 に記載の方法により製造された、クレーム 1 に記載の磁気記録媒体。

開示内容の要約 (ABSTRACT OF THE DISCLOSURE)

薄膜化された磁性層を有し、電磁変換特性に優れ、かつ耐久性にも優れる磁気記録媒体及びその製造方法を提供する。

非磁性支持体上に、少なくともカーボンブラックと放射線硬化型結合剤樹脂とを含む下層非磁性層を有し、前記下層非磁性層上に膜厚 $0.30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の上層磁性層を有し、前記上層磁性層は、少なくとも強磁性粉末と結合剤樹脂とモース硬度 6 以上でかつ前記上層磁性層膜厚よりも平均粒径が小さい研磨材とを含有する、磁気記録媒体。前記上層磁性層の膜厚は、例えば、 $0.05\sim 0.30\text{ }\mu\text{m}$ である。前記研磨材の平均粒径は、例えば、 $0.01\sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ である。